

JP5509033T**Patent number:** JP5509033T**Publication date:** 1993-12-16**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- **International:** B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-7): B01J23/64; B01J23/64; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01J23/64; B01J23/64; B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4

- **European:** B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4

Application number: JP19910513200T 19910724**Priority number(s):** FR19900009502 19900725**Also published as:**

WO9201505 (A1)

EP0540635 (A1)

FR2665089 (A1)

EP0540635 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract not available for JP5509033T****Abstract of corresponding document: FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $L_xL'_{1-x}M_yM'_{z-\text{PHI}}$ $1-y-zO_3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.08$, with $0.85 < y+z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

① 日本国特許庁 (JP)
② 公表特許公報 (A)

① 特許出願公表
平5-509033

③ Int. Cl.⁶
B 01 J 23/84
B 01 D 53/36

識別記号
104 A
ZAB
104 A

府内整理番号
8017-4C
8042-4D
8042-4D※

審査請求 未請求
予備審査請求 有
部門(区分) 2 (1)

④ 公表 平成5年(1993)12月16日

(全 8 頁)

⑤ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑥ 特 願 平3-513200
⑦ 出 願 平3(1991)7月24日

⑧ 謹文提出日 平5(1993)1月22日

⑨ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑩ 国際公開番号 WO92/01505

⑪ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ⑫ 1990年7月25日⑬ フランス(FR)⑭ 90/09502

⑮ 発明者 モンソー, ローランス アニー フランス国、エフー-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴィ

クトル・ユゴー 1695
⑯ 出願人 スペシャリテ・エ・テクニー フランス国、エフー-60240 フルーリー ラ ヌーヴイレット ジ
ク・ザン・トレイトマン・ド・ イー 1
シユルフエース・エステーテー

エス
⑰ 代理人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

⑱ 指定国 A T(広域特許), B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R
(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), S
E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式

$$L_1, L_1', L_1-y, M_1, M_1', x, \Phi, 1-y-1, O_2 \quad (1)$$

を有し、ここに

しはランタニードと特土類から選択した元素を示し、
L₁ は Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb および
Nb から選択した元素を示し、
M₁ は Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cd から選
択された遷移金属を示し、

M₁' は Pt, Ru, Pd, Rh から選択された少なくとも一組の金属を示し、

Y はカチオンラクナ(cation lacuna) を示し、

0 < x < 0.5, 0.85 < y < 1, 0 < z < 0.08,
0.85 < t + z < 1 であるペロブスカイト型の活性相
を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

2. L₁ は L₁', Y, Nd, Pr を示し、L₁' は Sr を示し、M₁ が Mn または Co を示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。

3. L₁ が L₁' を示すことを特徴とする請求項1記載の触媒。

4. これらが押しだし成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とする請求項1乃至3の任意1項記載の触媒。

6. 支持体は固形物または金属で作られたハニカムであ

ることを特徴とする請求項5記載の触媒。

7. M₁' が少なくとも Pt または Pd を示すことを特徴とする請求項1または7記載の触媒。

8. M₁' が少なくとも Ru または Rh を示すことを特徴とする請求項1または7記載の触媒。

9. 0 < x < 0.1, y + z < 1, また 0, 85 < y < 1 であることを特徴とする請求項1乃至8の任意1項記載の触媒。

10. ディーゼル機関からの煙を含む高濃度ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Ru_{0.001} \Phi_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} O_3$$

を使用する請求項1乃至8の任意1項記載の触媒の使
用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒：

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} \Phi_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Ru_{0.001} \Phi_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} Rh_{0.001} \Phi_{0.001} O_3$$

$$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.8} Pt_{0.001} Pt_{0.001} O_3$$

を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の
利用。

12. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

特表平5-509033 (2)

明細書

後燃焼用触媒

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ソルゲル法を使用し、所要の化学当量の開合でのし、し'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出現することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. し、し'およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉碎して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項13記載の方法。

15. し、し'およびMの硝酸塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉碎して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。本発明の目的は後燃焼用触媒の1種を提供するものである。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス處理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス處理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の揭示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(Perovskite)型の活性相を有する燃焼ガス処理用の触媒に関するものである。

$$し \cdot し' \cdot 1-x \cdot M \cdot M' \cdot z \cdot 1-y-z \cdot O_3 \quad (1)$$

ここに、

しはランタニードと隕土型から選択した元素を示し、し'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNdから選択した元素を示し。

MはCr、Mo、Fe、Co、NiおよびCuから選択された選択された遷移金属を示し。

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

0はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し。

$$0 < x < 0.5, 0.85 < y \leq 1, 0 \leq z < 0.0$$

【技術分野】

本発明は燃焼ガスの後燃焼用の触媒に関するものである。

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2種のカテゴリーに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を直接に還元する3元触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比重固溶を有しコードエライトヘニカム(cordierite honeycomb)を覆っている安定化アルミニナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のシングラーリングとアルミナの酸化の為に時間と共に劣化する。

固体体が形成され、または金属が粒子の内部または外縁に分散し、または複数のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の関係では問題困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は無効できない量の高価

$$8.0.85 < y+z \leq 1, \text{である}.$$

本発明の触媒としては、しは好みしくはし'、Y、Nd、およびPtから選択された元素を示す。

好みしくは、し'はSr、し'はし'またはNd、またMはM'またはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の発生源からの燃焼ガスの處理に使用可能である。例えば、これらは石油燃焼ポイラーからのまたは内燃機関からの燃焼ガスの處理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に燃の際の有効である。熱重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、燃の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは燃焼が不完全で酸素的であることを示しているが、一方燃と触媒との接触の場合には、大振幅の单一信号を示し、非常に良好な燃焼を証明し、從って良いのない触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に燃の点火温度と点火温度と燃焼温度の度とを目だって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロバー、または燃の触媒による炭素の酸化物を有するガス(酸化炭素、炭化水素または直鎖炭化物)であったとしても、ガス處理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラクナと同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで $0 < x < 0.01$ であ

り 0.85 < $\gamma + z$ < 1 である。

カナオンラクナの存在は表面に強く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒表面の酸化膜と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても常に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は還元による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていて Pt γ の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為に一樣である。従って、還元性の酸化物に酸化することまたはアルミニナに支持されている金属の場合のようなシンクリングによる活性度の減少と言ふようなことはない。

マンガンまたはコバルトのルデニウムによる触媒は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に通常の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルデニウムは還元性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各種の方法で合成可能である。ソルゲル合成が特に優れられる。

最初の方法では滑土質、アルカリ土質および貴金属を除く遷移金属は糊状態の形で所要の割合で（化学当量でもそうでなくとも）導入し次にくろん脱水浴液中に生

20乃至30 μ mの程度の厚さの高度に一様な状態を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウエット相においてプラネットリーライシダーで12時間の脱水によってスラッシュを形成すると言うこととなる。支持体は次に脱脂浴中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気流によって過濾の閉塞を防止する。インプレグネートした支持体は500°Cの温度の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション技術を必要とするアルミニナ上へ沈着させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全くないしてあることで区別されるがこれは白金等の結晶および貴金属の結晶の関連して非常に有利である。

【実施例】

本発明を以下の実例を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン瞬間排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行つた。

触媒は直径2mm、長さ2mmの棒出しの形であり、ガスは次の組成、 $\text{E}_2\text{O} = 1.0\%$

$\text{CO}_2 = 1.3\%$

$\text{CO} = 1.25\%$

$\text{C}_3\text{H}_8 = 400\text{ppm}$

$\text{NO} = 2000\text{ppm}$

$\text{O}_2 = 0.75\%$

特許平5-509033 (3)

定しながら混合して溶解する。貴金属（PtとRu）はヘキサクロロ白金酸または塩化ルチニウムの形で導入する。この浴液の固形蒸発量中の真空中での70°Cでの蒸発によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450°Cで焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇（5°C/h）させる。得られた固体生成物は次に粉砕して良好な粒度成長を行わせ残留有機物質を除去するために6時間600°Cで再度焼成する。

第2の方法では、滑土質、アルカリ土質および貴金属を除く遷移金属は糊状態の形で所要の割合で（化学当量でもそうでなくとも）エチレンクリコールに溶解したくろん脱脂液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルチニウムの形で導入する。溶解した後、混合物は250°C程度の温度で加熱して大部分の有機物と有機化合物とを除去する。得られた固体生成物を最初450°Cに次に600°Cに6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600°Cよりも低いと所要の物質が形成されない。600°Cよりも高いと、若干のシンクリングが生じて表面積が減少して触媒の特性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または鉱物複合物の方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形またはコージエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に沈着させて使用できる。

$\text{N}_2 = 74.76\%$ を有し、
VVH-100000hr⁻¹

例1

本例は次の組成を有する焼成触媒の特性を示す：

$\text{L} = 0.8 \text{ Sr}_{0.2} \text{ Mn}_x \text{ Pt}_{1-y-z} \text{ O}_3$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。これはガス中に存在するCOと炭化水素（E₂O）を失々 Δ 4%および98%を変換するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミニナ上への白金（質量で0.3%）で構成される触媒の特性も示す。

表1

触媒	$\text{C}_{\text{CO}50\%}$	$\text{C}_{\text{CO98\%}}$	$\text{C}_{\text{E}_2\text{O}50\%}$	$\text{C}_{\text{E}_2\text{O}98\%}$
1 Pt/Al ₂ O ₃	350°C	>850°C	350°C	445°C
2 La _{0.8} Br _{0.2} Mn _{0.8}	400°C	>850°C	350°C	400°C
3 La _{0.8} Br _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.1} O ₃	350°C	>850°C	350°C	405°C
4 La _{0.8} Br _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.001} O ₃	350°C	450°C	345°C	371°C
5 La _{0.8} Br _{0.2} Mn _{0.8} Pt _{0.005} O ₃	350°C	471°C	329°C	381°C

（表1脚注）

	$\text{C}_{\text{CO}50\%}$	$\text{C}_{\text{CO}98\%}$	$\text{C}_{\text{E}_2\text{O}50\%}$	$\text{C}_{\text{E}_2\text{O}98\%}$
1	350°C	>850°C	350°C	445°C
2	400°C	>850°C	350°C	400°C
3	350°C	>850°C	350°C	405°C
4	350°C	450°C	345°C	371°C
5	350°C	471°C	329°C	381°C

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

図2

この例は3方向触媒を作る為にNO_xの還元に関してM₂イオン置換ラクナに付属するルテニウムの作用と白金またはパラジウムに付属するルテニウムとラクナの作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

図II

触媒	成分
2	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃
6	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.1} O ₃
7	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Fe _{0.1} O ₃
8	La _{0.8} Sr _{0.1} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
9	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pd _{0.008} O ₃
10	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pt _{0.01} O ₃
11	La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Pd _{0.008} O ₃

表IIはこの各種の触媒で得られた結果を始めたものである。

特許平5-509033 (4)

触媒	活性		
	C _{CO/CO₂}	C _{HC/H₂}	C _{NO/NO₂}
2	>850°C	400°C	-
6	500°C	412°C	412°C
7	>550°C	405°C	520°C
8	480°C	400°C	360°C
9	380°C	360°C	360°C
10	370°C	350°C	345°C
11	470°C	480°C	385°C

マトリックス中へのルテニウムの導入がNO_xの減少をもたらし、ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの同時置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付属する白金グループからの金属の少量を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

図3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

図IV

触媒
a Pt/Al ₂ O ₃
b La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} O ₃
c La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} O ₃
d La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃
e La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃
f La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
g La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pt _{0.008} O ₃
h La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pd _{0.01} O ₃
i La _{0.08} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Eu _{0.01} Pd _{0.01} O ₃
j La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.008} Pd _{0.008} O ₃
k La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.001} Pd _{0.001} O ₃

*: 900°Cで空気中で5時間用熱処理された触媒

	CO	HC	NO
a	200°C	200°C	-
b	150°C	150°C	-
c	150°C	200°C	-
d	183°C	183°C	-
e	312°C	232°C	-
f	150°C	150°C	-
g	160°C	200°C	-
h	140°C	135°C	-
i	150°C	170°C	-
j	130°C	230°C	230°C
k	180°C	210°C	200°C

スタート温度は、触媒が熱的活性の実行の有無に關係なしに支持された金属型の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も良い結果は貴金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

図4: 種の触媒

固定は7.0重量%のカーボンブラックと1.5%のガソオイルと1.5%のエンジンオイルを含む合成油を行った。はのるのおよび試験のための触媒と反応に混合したは(は/触媒の比は1.5重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の端端ビーグがあることが判明した。

下表は第1および第2端端ビーグの頂点に矢印に対応する温度T₁とT₂および触媒の終点温度T₃を示す。

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	350	370	320
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	375	480	390
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.9} Pt _{0.01} O ₃	375	480	680

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特表平5-509033(5)

を有する触媒がルテニウムまたは白金で被覆したものよりも活性度が強いことを示している。

図5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	150	170	190
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.998} Pd _{0.001} O ₃ 900°C	225	240	260
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.999} Pd _{0.001} O ₃ 900°C	230	250	270
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} O ₃ 900°C	205	225	245
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Pd _{0.008} O ₃ 600°C	230	240	260

ラキュナ付きの触媒は極端かな贵金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の触媒はまた600°Cで焼成した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

図6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	150	170	190
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.998} Pd _{0.001} O ₃	280	450	475
La _{0.8} Sr _{0.12} Nb _{0.9} Eu _{0.1} O ₃	305	480	510
La _{0.8} Sr _{0.2} Nb _{0.998} Pt _{0.001} O ₃	295	460	500

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約

本発明は酸性ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 L_{1-x} M_x M'_{1-y-z} O₃ を有するペロブスカイト型の活性相を有し、ここではランタニードと錫土系から選定された元素であり、L' は Sr、Ca、Ba、Ce、K、Rb、Rb または Nd から選定された元素であり、M は Cr、Mn、Fe、Co、Ni または Cu から選定された遷移金属であり、M' は Pt、Ru、Pd、Rh から選択された少なくとも 1 種の金属であり、y はカチオンラクナ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.05 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.05$ で $0.8 < x + y + z \leq 1$ である。本発明の触媒は特に他の除去に関してディーゼル機関からの酸性ガスの浄化に特に有用である。

補正書の翻訳文提出者（特許法第184 条の8）

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示
PCT/FR81/006092. 発明の名称
後燃焼用触媒3. 特許出願人
名 称 スペシャリテ・エ・テクニーグ・サン・トレイトマン・
ド・シムルフェース・エステーテーエス4. 代 理 人
住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号
第6セントラルビル
電話 東京(03)3580-1926 (代表)
氏 名 弁理士(8127) 佐々木 宗治5. 補正書の提出年月日
1992年 4月 3日
および 1992年 10月 21日6. 附付書類の目録
(1) 補正書の翻訳文

1通

スタート温度は、触媒が熱的な活性の実行の初期に活性なしに支持された金属の触媒に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと液化水素の酸化反応のスタート温度に関する最も効果は贵金属とカチオンラクナの両者を含む触媒について得られる。

例4: 例の結果

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成油で行った。以下のとおり試験のための触媒と温度に固定したは (Lg/Lgの比は15重量%) に関する示差熱分析 (DTA) を実施した。得られた曲線の解析によって2個の活性ピーカーがあることが判明した。

下表は第1および第2活性ピーカーの頂点に夫々対応する温度 T_1 と T_2 および活性の終点温度 T_3 を示す。

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8}$	375	480	680
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.81} Pd_{0.001} O_2$	275	480	580

表は贵金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性的になることを示している。

特許平5-509033 (6)

例5

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8}$			
$Pd_{0.001} O_2 800^\circ C$	325	560	680
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8}$			
$Pd_{0.001} O_2 800^\circ C$	280	480	575
$Lg_{0.8} Br_{0.2} Mg_{0.8} Pd_{0.001}$			
$\Phi_{0.093} O_2 800^\circ C$	305	525	675
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8} Pd_{0.001}$			
$\Phi_{0.093} O_2 800^\circ C$	290	480	650

ラクナ付着の触媒は極端な贵金属、併せしきは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600°Cで活性した触媒が900°Cで焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$Lg_{0.8} Br_{0.2} Mg_{0.8}$			
$Pd_{0.001} O_2$	280	480	475
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8} Mg_{0.1} O_2$	305	480	610
$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.999} Pt_{0.001} O_2$	295	480	650

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

請求の範囲

1. 一般式

$$L_x L'_y (1-x) M_y M'_z \Phi_{1-y-z} O_2 \quad (I)$$

を有し、ここに、

Lはランタニードと青土系から選択した元素を示し、
L'はSr、Ce、Ba、Ce、K、Bi、RbおよびNaから選択した元素を示し。

MはCr、Mn、Fe、Co、NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

Φはカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$0 \leq 1-x < 0.5, 0.5 \leq y \leq 1, 0 \leq z < 0.05, 0.05 \leq y+z < 1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する酸化ガスの處理用の触媒。

2. 一般式

$$L_x Sr_{1-x} M_y M'_z O_2 \quad (I')$$

を有し、ここに、

M'はPt、Ru、Pd、Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し。

$0 \leq 1-x \leq 0.5, 0.5 \leq y \leq 1, 0 \leq z < 0.05, y+z=1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する酸化ガスの處理用の触媒。

3. LはLs、Y、Nd、Prを示し、L'はSrを示し、MがMnまたはCoを示すことを特徴とする請求項

記載の触媒。

4. LがLsを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に被着されていることを特徴とする請求項1乃至4の任1項記載の触媒。

7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRhまたはRuを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任1項記載の触媒。

10. $0 < z \leq 0.01, y+z < 1$ 、また、 $0.85 \leq y < 1$ であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの煙を含む排気ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

$$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8} Pd_{0.001} O_2$$

$$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8} Ru_{0.005} \Phi_{0.092} O_2$$

$$Lg_{0.8} Sr_{0.2} Mg_{0.8} \Phi_{0.092} O_2$$

を使用する請求項1乃至10の任1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関排気ガスの處理用であって特に次の式を有する触媒：

特表平5-509033 (7)

$\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Pt}_{0.001} \pm 0.003$ 0
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.001} \pm 0.002$ 0
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Pt}_{0.001} \text{Nb}_{0.001} \pm 0.004$ 0
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.001} \text{Pt}_{0.001}$ 0
 $\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{Nb}_{0.9} \text{Nb}_{0.001} \text{Pt}_{0.001} \text{Nb}_{0.001}$ 0
 を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

13. 石油燃焼ボイラーからの燃焼ガスの処理に請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

14. ゾル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でL、L'およびMの硝酸塩およびM'の先駆物質の溶液から出現することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を調達する方法。

15. L、L'およびMの硝酸塩はくえん塩の水溶液に溶解しこれに重金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの硝酸塩はエチレングリコール中のくえん塩の溶液に溶解され、これに1またはそれ以上の重金属M'の先駆物質が添加され、硝酸分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

特許請求書	
International Application No. PCT/EP/1993/00079	
According to International Patent Classification (IPC) or to their national classifications	
IPC 1: B01D 33/30; B01D 22/00	
BASIC INFORMATION	
International Application Number: 93/00079	
Priority Data:	
Priority 1: 10 February 1993 Priority 2: 10 September 1993	
Priority 3: 15 June 1993	
Priority 4: 18 October 1993	
Priority 5: 18 October 1993	
Priority 6: 18 October 1993	
Priority 7: 18 October 1993	
Priority 8: 18 October 1993	
Priority 9: 18 October 1993	
Priority 10: 18 October 1993	
Priority 11: 18 October 1993	
Priority 12: 18 October 1993	
Priority 13: 18 October 1993	
Priority 14: 18 October 1993	
Priority 15: 18 October 1993	
Priority 16: 18 October 1993	
Priority 17: 18 October 1993	
Priority 18: 18 October 1993	
Priority 19: 18 October 1993	
Priority 20: 18 October 1993	
Priority 21: 18 October 1993	
Priority 22: 18 October 1993	
Priority 23: 18 October 1993	
Priority 24: 18 October 1993	
Priority 25: 18 October 1993	
Priority 26: 18 October 1993	
Priority 27: 18 October 1993	
Priority 28: 18 October 1993	
Priority 29: 18 October 1993	
Priority 30: 18 October 1993	
Priority 31: 18 October 1993	
Priority 32: 18 October 1993	
Priority 33: 18 October 1993	
Priority 34: 18 October 1993	
Priority 35: 18 October 1993	
Priority 36: 18 October 1993	
Priority 37: 18 October 1993	
Priority 38: 18 October 1993	
Priority 39: 18 October 1993	
Priority 40: 18 October 1993	
Priority 41: 18 October 1993	
Priority 42: 18 October 1993	
Priority 43: 18 October 1993	
Priority 44: 18 October 1993	
Priority 45: 18 October 1993	
Priority 46: 18 October 1993	
Priority 47: 18 October 1993	
Priority 48: 18 October 1993	
Priority 49: 18 October 1993	
Priority 50: 18 October 1993	
Priority 51: 18 October 1993	
Priority 52: 18 October 1993	
Priority 53: 18 October 1993	
Priority 54: 18 October 1993	
Priority 55: 18 October 1993	
Priority 56: 18 October 1993	
Priority 57: 18 October 1993	
Priority 58: 18 October 1993	
Priority 59: 18 October 1993	
Priority 60: 18 October 1993	
Priority 61: 18 October 1993	
Priority 62: 18 October 1993	
Priority 63: 18 October 1993	
Priority 64: 18 October 1993	
Priority 65: 18 October 1993	
Priority 66: 18 October 1993	
Priority 67: 18 October 1993	
Priority 68: 18 October 1993	
Priority 69: 18 October 1993	
Priority 70: 18 October 1993	
Priority 71: 18 October 1993	
Priority 72: 18 October 1993	
Priority 73: 18 October 1993	
Priority 74: 18 October 1993	
Priority 75: 18 October 1993	
Priority 76: 18 October 1993	
Priority 77: 18 October 1993	
Priority 78: 18 October 1993	
Priority 79: 18 October 1993	
Priority 80: 18 October 1993	
Priority 81: 18 October 1993	
Priority 82: 18 October 1993	
Priority 83: 18 October 1993	
Priority 84: 18 October 1993	
Priority 85: 18 October 1993	
Priority 86: 18 October 1993	
Priority 87: 18 October 1993	
Priority 88: 18 October 1993	
Priority 89: 18 October 1993	
Priority 90: 18 October 1993	
Priority 91: 18 October 1993	
Priority 92: 18 October 1993	
Priority 93: 18 October 1993	
Priority 94: 18 October 1993	
Priority 95: 18 October 1993	
Priority 96: 18 October 1993	
Priority 97: 18 October 1993	
Priority 98: 18 October 1993	
Priority 99: 18 October 1993	
Priority 100: 18 October 1993	
Priority 101: 18 October 1993	
Priority 102: 18 October 1993	
Priority 103: 18 October 1993	
Priority 104: 18 October 1993	
Priority 105: 18 October 1993	
Priority 106: 18 October 1993	
Priority 107: 18 October 1993	
Priority 108: 18 October 1993	
Priority 109: 18 October 1993	
Priority 110: 18 October 1993	
Priority 111: 18 October 1993	
Priority 112: 18 October 1993	
Priority 113: 18 October 1993	
Priority 114: 18 October 1993	
Priority 115: 18 October 1993	
Priority 116: 18 October 1993	
Priority 117: 18 October 1993	
Priority 118: 18 October 1993	
Priority 119: 18 October 1993	
Priority 120: 18 October 1993	
Priority 121: 18 October 1993	
Priority 122: 18 October 1993	
Priority 123: 18 October 1993	
Priority 124: 18 October 1993	
Priority 125: 18 October 1993	
Priority 126: 18 October 1993	
Priority 127: 18 October 1993	
Priority 128: 18 October 1993	
Priority 129: 18 October 1993	
Priority 130: 18 October 1993	
Priority 131: 18 October 1993	
Priority 132: 18 October 1993	
Priority 133: 18 October 1993	
Priority 134: 18 October 1993	
Priority 135: 18 October 1993	
Priority 136: 18 October 1993	
Priority 137: 18 October 1993	
Priority 138: 18 October 1993	
Priority 139: 18 October 1993	
Priority 140: 18 October 1993	
Priority 141: 18 October 1993	
Priority 142: 18 October 1993	
Priority 143: 18 October 1993	
Priority 144: 18 October 1993	
Priority 145: 18 October 1993	
Priority 146: 18 October 1993	
Priority 147: 18 October 1993	
Priority 148: 18 October 1993	
Priority 149: 18 October 1993	
Priority 150: 18 October 1993	
Priority 151: 18 October 1993	
Priority 152: 18 October 1993	
Priority 153: 18 October 1993	
Priority 154: 18 October 1993	
Priority 155: 18 October 1993	
Priority 156: 18 October 1993	
Priority 157: 18 October 1993	
Priority 158: 18 October 1993	
Priority 159: 18 October 1993	
Priority 160: 18 October 1993	
Priority 161: 18 October 1993	
Priority 162: 18 October 1993	
Priority 163: 18 October 1993	
Priority 164: 18 October 1993	
Priority 165: 18 October 1993	
Priority 166: 18 October 1993	
Priority 167: 18 October 1993	
Priority 168: 18 October 1993	
Priority 169: 18 October 1993	
Priority 170: 18 October 1993	
Priority 171: 18 October 1993	
Priority 172: 18 October 1993	
Priority 173: 18 October 1993	
Priority 174: 18 October 1993	
Priority 175: 18 October 1993	
Priority 176: 18 October 1993	
Priority 177: 18 October 1993	
Priority 178: 18 October 1993	
Priority 179: 18 October 1993	
Priority 180: 18 October 1993	
Priority 181: 18 October 1993	
Priority 182: 18 October 1993	
Priority 183: 18 October 1993	
Priority 184: 18 October 1993	
Priority 185: 18 October 1993	
Priority 186: 18 October 1993	
Priority 187: 18 October 1993	
Priority 188: 18 October 1993	
Priority 189: 18 October 1993	
Priority 190: 18 October 1993	
Priority 191: 18 October 1993	
Priority 192: 18 October 1993	
Priority 193: 18 October 1993	
Priority 194: 18 October 1993	
Priority 195: 18 October 1993	
Priority 196: 18 October 1993	
Priority 197: 18 October 1993	
Priority 198: 18 October 1993	
Priority 199: 18 October 1993	
Priority 200: 18 October 1993	
Priority 201: 18 October 1993	
Priority 202: 18 October 1993	
Priority 203: 18 October 1993	
Priority 204: 18 October 1993	
Priority 205: 18 October 1993	
Priority 206: 18 October 1993	
Priority 207: 18 October 1993	
Priority 208: 18 October 1993	
Priority 209: 18 October 1993	
Priority 210: 18 October 1993	
Priority 211: 18 October 1993	
Priority 212: 18 October 1993	
Priority 213: 18 October 1993	
Priority 214: 18 October 1993	
Priority 215: 18 October 1993	
Priority 216: 18 October 1993	
Priority 217: 18 October 1993	
Priority 218: 18 October 1993	
Priority 219: 18 October 1993	
Priority 220: 18 October 1993	
Priority 221: 18 October 1993	
Priority 222: 18 October 1993	
Priority 223: 18 October 1993	
Priority 224: 18 October 1993	
Priority 225: 18 October 1993	
Priority 226: 18 October 1993	
Priority 227: 18 October 1993	
Priority 228: 18 October 1993	
Priority 229: 18 October 1993	
Priority 230: 18 October 1993	
Priority 231: 18 October 1993	
Priority 232: 18 October 1993	
Priority 233: 18 October 1993	
Priority 234: 18 October 1993	
Priority 235: 18 October 1993	
Priority 236: 18 October 1993	
Priority 237: 18 October 1993	
Priority 238: 18 October 1993	
Priority 239: 18 October 1993	
Priority 240: 18 October 1993	
Priority 241: 18 October 1993	
Priority 242: 18 October 1993	
Priority 243: 18 October 1993	
Priority 244: 18 October 1993	
Priority 245: 18 October 1993	
Priority 246: 18 October 1993	
Priority 247: 18 October 1993	
Priority 248: 18 October 1993	
Priority 249: 18 October 1993	
Priority 250: 18 October 1993	
Priority 251: 18 October 1993	
Priority 252: 18 October 1993	
Priority 253: 18 October 1993	
Priority 254: 18 October 1993	
Priority 255: 18 October 1993	
Priority 256: 18 October 1993	
Priority 257: 18 October 1993	
Priority 258: 18 October 1993	
Priority 259: 18 October 1993	
Priority 260: 18 October 1993	
Priority 261: 18 October 1993	
Priority 262: 18 October 1993	
Priority 263: 18 October 1993	
Priority 264: 18 October 1993	
Priority 265: 18 October 1993	
Priority 266: 18 October 1993	
Priority 267: 18 October 1993	
Priority 268: 18 October 1993	
Priority 269: 18 October 1993	
Priority 270: 18 October 1993	
Priority 271: 18 October 1993	
Priority 272: 18 October 1993	
Priority 273: 18 October 1993	
Priority 274: 18 October 1993	
Priority 275: 18 October 1993	
Priority 276: 18 October 1993	
Priority 277: 18 October 1993	
Priority 278: 18 October 1993	
Priority 279: 18 October 1993	
Priority 280: 18 October 1993	
Priority 281: 18 October 1993	
Priority 282: 18 October 1993	
Priority 283: 18 October 1993	
Priority 284: 18 October 1993	
Priority 285: 18 October 1993	
Priority 286: 18 October 1993	
Priority 287: 18 October 1993	
Priority 288: 18 October 1993	
Priority 289: 18 October 1993	
Priority 290: 18 October 1993	
Priority 291: 18 October 1993	
Priority 292: 18 October 1993	
Priority 293: 18 October 1993	
Priority 294: 18 October 1993	
Priority 295: 18 October 1993	
Priority 296: 18 October 1993	
Priority 297: 18 October 1993</	

第1頁の続き

④Int. CL' 認別記号 廣内整理番号
B 01 J 23/84 ZAB 8017-4G

⑤発明者 クルティース, ピエール ユー フランス国、エフ-60200 コンピエニユ、ルー シャルル・フ
ジエヌ
⑥発明者 ジアン, フア フランス国、エフ-60200 コンピエニユ、スクワール シャル
ル・ガールニエ 3
⑦発明者 スリラハーヨ, ウーリアンジイ フランス国、エフ-60200 コンピエニユ、スクオール カミー
ユ・エス・セーン 1